

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-260117

(43)Date of publication of application : 25.09.2001

(51)Int.Cl.

B28B 3/20
B01D 39/20

(21)Application number : 2000-078595

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 21.03.2000

(72)Inventor : BABA TATSUO

(54) BASE MATERIAL FOR HONEYCOMB FILTER AND MANUFACTURING METHOD FOR THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a base material for a honeycomb filter capable of forming a filter film having a large fluid transmitting amount and a small pore size.

SOLUTION: The base material for the honeycomb filter comprises a porous material of a honeycomb structure having many cells, wherein a mean pore size Da on a peripheral surface in the cell is 35 to 55% of a mean pore size Db in the pore. A method for manufacturing the base material for the honeycomb filter comprises the step of extruding a body obtained by regulating a ceramic powder containing aggregate particles having a particle size of 0.7 times as large as 50% particle size (D50) of total aggregate particles of 10 to 30 mass %, from an extrusion mouth. The filter comprises a filter film on an inner peripheral surface in the cell of the base material for the honeycomb filter.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

10551435

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-260117

(P2001-260117A)

(43) 公開日 平成13年9月25日 (2001.9.25)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	特許庁 (参考)
B 2 8 B 3/20		B 2 8 B 3/20	K 4 D 0 1 9
B 0 1 D 39/20		B 0 1 D 39/20	D 4 G 0 5 4

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2000-78595(P2000-78595)	(71) 出願人	000004064 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(22) 出願日	平成12年3月21日 (2000.3.21)	(72) 発明者	馬場 龍夫 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 13 本碍子株式会社内
		(74) 代理人	100088616 弁理士 渡邊 一平
		Fターム (参考)	4D019 AA01 AA03 BA05 BB06 BB10 BD01 CA01 CB06 4G054 AA05 AB09 AC00 BD19

(54) 【発明の名称】 ハニカムフィルタ用基材及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 流体透過量が大きく、かつ、細孔径が小さい
 濾過膜を製膜できるハニカムフィルタ用基材の提供。

【解決手段】 セル内周面の平均細孔径Daが、多孔体
 内部の平均細孔径Dbの35%以上、55%以下であ
 る、多数のセルを有するハニカム構造の多孔体からなる
 ハニカムフィルタ用基材。及び、全骨材粒子の50%粒
 子径(D50)の0.7倍以下の粒子径である骨材粒子
 が10質量%以上、30質量%以下であるセラミック粉
 末から調整した坯土を、押出用口金から押し出す工程を
 含む上記ハニカムフィルタ用基材の製造方法。並びに、
 上記ハニカムフィルタ用基材のセル内周面に濾過膜を具
 えたハニカムフィルタ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多数のセルを有するハニカム構造の多孔体からなるハニカムフィルタ用基材であって、前記セル内周面の平均細孔径が、前記多孔体内部の平均細孔径の35%以上、55%以下であることを特徴とするハニカムフィルタ用基材。

【請求項2】 多数のセルを有するハニカム構造の多孔体からなるハニカムフィルタ用基材であって、ASTM F316に記載のエアフロー法により測定した前記セル内周面の平均細孔径Daと、水銀圧入法により測定した前記多孔体内部の平均細孔径Dbとが、下記式(1)の関係を満たすことを特徴とするハニカムフィルタ用基材。

$$0.35Db \leq Da \leq 0.55Db \quad \dots (1)$$

【請求項3】 セラミック粉末から調製した坯土を、ハニカム構造と相補的な形状を有する押出用口金から押し出すことにより成形する工程を含むハニカムフィルタ用基材の製造方法であって、全骨材粒子の50%粒子径(D_{50})の0.7倍以下の粒子径である骨材粒子が10質量%以上、30質量%以下を占めるセラミック粉末から坯土を調製することを特徴とするハニカムフィルタ用基材の製造方法。

【請求項4】 アスペクト比1.2以上の骨材粒子が20質量%以上を占めるセラミック粉末から坯土を調製する請求項3に記載のハニカムフィルタ用基材の製造方法。

【請求項5】 請求項1又は2に記載のハニカムフィルタ用基材のセル内周面に、セル内周面の平均細孔径に比して細孔径が小さい滲過膜を少なくとも1層備えたハニカムフィルタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は多数のセルを有するハニカム構造の多孔体からなるハニカムフィルタ用基材に関し、詳しくは流体透過量が大きく、かつ、細孔径が小さい滲過膜を製膜できるハニカムフィルタ用基材に関する。

【0002】

【従来の技術】 ハニカムフィルタは、例えば図1に示すような多数のセル23を有するハニカム構造の多孔体を基材22とするフィルタであり、多数のセル23に供給されたガス、液体等の被処理流体が多孔体の細孔を透過する際に滲過が行われるため、単位体積あたりの滲過面積が大きい集塵フィルタ、固液分離フィルタとして利用されている。

【0003】 例えば、フィルタ21をハウジング内に收容し、基材22の外周面側と端面側とをOリング等で気密的に隔離する構造とすると、セル23内に供給された被処理流体のうち基材の細孔内を透過した滲過流体のみを外周面側から流出させ、滲過されなかった被処理流体を端面側から回収するクロスフローフィルタとして

利用することができる。

【0004】 ハニカムフィルタにおいては、セル23の内周面に、基材の細孔に比して更に細孔径が小さい滲過膜(0.01~1.0 μ m程度)を少なくとも1層備える構造とし、基材内部の細孔径を極力大きく構成することが理想的である。このような構造では、細孔径が小さい滲過膜により滲過性能を確保する一方、細孔径が大きくなると(1~数100 μ m程度)、内部の流動抵抗が低い基材により流体透過量を増加させることが期待できるからである。

【0005】 一般に、ハニカムフィルタの滲過膜は、ハニカム構造の基材のセル内周面にセラミックからなる骨材粒子を含む製膜用スラリーを付着せしめた後、当該製膜体を乾燥・焼成する方法により形成することができ、粒子径が小さい骨材粒子を含むスラリーを用いて製膜することにより滲過膜の細孔径を小さく制御することが可能である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、細孔径が大きい基材に、粒子径が小さい骨材粒子を含むスラリーを製膜しようとする、セル内周面から基材内部の細孔にスラリー中の骨材粒子が入り込み当該細孔を閉塞するため、フィルタの流体透過量が著しく小さくなってしまいう問題があった。

【0007】 上記の問題を回避するため、滲過膜を複層とし、滲過膜の細孔径を徐々に小さくする構造も考えられるが、このような構造では滲過膜が厚くなることに起因して、滲過膜部分の流動抵抗が大きくなる。即ち、基材の細孔径を大きくし基材部分の流動抵抗を低下させたメリットが相殺され、結果的にはフィルタの流体透過量は増加しないため、このような方法を採用の実益がない。

【0008】 本発明は、このような従来技術の問題点に鑑みてなされたものであって、本発明の目的とするところは、滲過性能が高く、かつ、流体透過量が大きいハニカムフィルタを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らが鋭意検討した結果、基材のセル内周面の細孔径が小さく、かつ、基材を構成する多孔体内部の細孔径が大きいハニカムフィルタ用基材により、従来技術の問題点を解決できることに想到して本発明を完成した。

【0010】 即ち、本発明によれば、多数のセルを有するハニカム構造の多孔体からなるハニカムフィルタ用基材であって、前記セル内周面の平均細孔径が、前記多孔体内部の平均細孔径の35%以上、55%以下であることを特徴とするハニカムフィルタ用基材が提供される。

【0011】 また、本発明によれば、多数のセルを有するハニカム構造の多孔体からなるハニカムフィルタ用基材であって、ASTM F316に記載のエアフロー法により

測定した前記セル内周面の平均細孔径 D_a と、水銀圧入法により測定した前記多孔体内部の平均細孔径 D_b とが、下記式(1)の関係を満たすことを特徴とするハニカムフィルタ用基材が提供される。

$$0.35D_b \leq D_a \leq 0.55D_b \quad \cdots (1)$$

【0012】 更に、本発明によれば、セラミック粉末から調製した坯土を、ハニカム構造と相補的な形状を有する押出用金から押し出すことにより成形する工程を含むハニカムフィルタ用基材の製造方法であって、全骨材粒子の50%粒子径(D_{50})の0.7倍以下の粒子径である骨材粒子が10質量%以上、30質量%以下を占めるセラミック粉末から坯土を調製することを特徴とするハニカムフィルタ用基材の製造方法が提供される。

【0013】 本発明の製造方法においては、アスペクト比1.2以上の骨材粒子が20質量%以上を占めるセラミック粉末から坯土を調製することが好ましい。

【0014】 更にまた、本発明によれば、上記のハニカムフィルタ用基材のセル内周面に、セル内周面の平均細孔径に比して細孔径が小さい滲過膜を少なくとも1層備えたハニカムフィルタが提供される。

【0015】

【発明の実施の形態】 本発明は、セル内周面の平均細孔径が、多孔体内部の平均細孔径の35%以上、55%以下であることを特徴とするハニカムフィルタ用基材である。本発明のハニカムフィルタ用基材は、流体の透過量が大きく、かつ、より細孔径が小さい滲過膜を製膜することができ、かつ、より細孔径が小さい滲過膜を製膜することができるため、滲過性能が高く、かつ、流体透過量が大きいハニカムフィルタを提供することが可能となる。以下、本発明について詳細に説明する。

【0016】 (1) 基材

本発明のハニカムフィルタ用基材(以下、単に「基材」という。)はセル内周面の平均細孔径が、基材を構成する多孔体内部の平均細孔径の55%以下であることを特徴とする。このような基材は、基材の流動抵抗を決定する基材内部の細孔径が大きいため流体透過量を大きくすることが可能であることに加え、製膜用スラリーを付着せしめるセル内周面の細孔径が小さいため基材内部にまでスラリーが入り込み当該細孔を閉塞する事態を防止でき、フィルタの流体透過量の低下を回避することが可能である。

【0017】 本発明においては、セル内周面の平均細孔径が、基材を構成する多孔体内部の平均細孔径の55%以下であるのみならず、35%以上とすることが必要である。セル内周面の細孔径が小さすぎると基材内部の細孔にスラリーが入り込むことは防止できるものの、当該部分の流動抵抗が大きくなりフィルタの流体透過量を低下させるからである。また、セル内周面の細孔径が小さすぎる場合には、セル内周面と当該面に製膜される滲過膜との固着強度が低下することに起因して、乾燥・焼成工程において滲過膜が剥離し易く、膜欠陥を生ずるおそれ

がある。膜欠陥は滲過膜の滲過機能を左右する最大細孔径を大きくする点において好ましくない。

【0018】 多孔体の平均細孔径を測定する方法は多数存在するが、本発明の目的に鑑みれば、セル内周面の平均細孔径についてはASTM F316に記載のエアフロー法により、多孔体内部の平均細孔径については水銀圧入法により測定することが好ましい。即ち、本発明の基材は、ASTM F316に記載のエアフロー法により測定した前記セル内周面の平均細孔径 D_a と、水銀圧入法により測定した前記多孔体内部の平均細孔径 D_b とが、下記式(1)の関係を満たすことが好ましい。

$$0.35D_b \leq D_a \leq 0.55D_b \quad \cdots (1)$$

【0019】 エアフロー法、水銀圧入法とも下記式(2)を原理式とする細孔径測定方法であるが、その測定方法は異なる。

$$D = -\gamma \times \cos \theta / P \quad \cdots (2)$$

(但し、 D : 細孔径、 γ : 表面張力、 θ : 接触角、 P : 圧力)

【0020】 エアフロー法は、液体で湿潤した多孔体に対し、圧力を徐々に上昇させながら加圧エアを送り込み、細孔内の液体を押し出す際のフローレート(気体透過量)から多孔体の細孔径を算出する方法である。湿潤した多孔体において加圧エアの圧力を徐々に上昇させると、径の大きい細孔から順に液体が押し出されフローレートが上昇していくが、最終的に細孔内の全ての液体が押し出されると、乾燥した多孔体とフローレートが等しくなる。

【0021】 中途における両フローレートの差は液体にふさがれている細孔の面積に相当するため、その差から細孔の面積分布を算出することができる。本発明においては、累積分布が50面積%となった際のエア圧力 P から算出された細孔径 D を平均細孔径としている。

【0022】 エアフロー法においては、気泡の半径が当該細孔のうち細孔径が最も小さい部分の半径と等しくなるときに気泡が細孔を透過するため、1つの細孔のうち細孔径が最も小さい部分を基準として細孔径が算出される。従って、本発明の基材のように基材内部の細孔径が大きい場合でも、細孔径が最も小さいセル内周面の細孔径に従って平均細孔径 D_a が算出されることになる。

【0023】 具体的には、例えば以下の方法によりセル内周面の平均細孔径を測定することが可能である。まず、図2に示すように基材を端面から所定の長さだけ切り出し、一方の端面をエポキシ樹脂34により完全に封着し、他方の端面についてはセル33開口部以外の部分(即ち、基材32内部の細孔が露出している部分)をエポキシ樹脂35によりシールして測定用サンプル31とする。

【0024】 当該サンプル31のセル33開口側の端面をセル33内周面のみからエアが透過するようにOリング等の封止部材により気密的に封止し、不活性液体

に浸漬した状態で、セル33内に加圧エアを送り込み、ASTM F316の記載に従って、フローレートを測定する。

【0025】 水銀圧入法は、乾燥した多孔体に対して徐々に圧力を上昇させながら水銀を圧入し、細孔内に圧入された水銀の容量から細孔径を算出する方法である。圧力を徐々に上昇させると、径の大きい細孔から順に水銀が圧入され水銀の累積容量が増加していくが、最終的に全ての細孔が水銀で満たされると、累積容量は衡量に達する。本発明においては、累積容量が50容量%となった際の圧力Pから算出された細孔径Dを平均細孔径としている。

【0026】 従って、水銀圧入法によれば、本発明の基材のようにセル内周面の細孔径が小さい場合でも、基材の内部容量と密接に関連する基材内部の細孔径に従って平均細孔径Dbが算出されることになる。

【0027】 水銀圧入法の場合には、基材を端面から所定の長さだけ切り出し、更にセル4〜5個残るように切削して測定用サンプルとし、当該サンプルを水銀中に浸漬した状態で水銀を圧入し、その累積容量を測定する。この方法によれば、セル内周面の細孔径の影響を受けることなく、基材内部の細孔径を測定することが可能である。水銀は、より細孔径の大きい部分（即ち、サンプル端面の基材内部の細孔が露出している部分）から圧入されるからである。従って、エアフロー法とは異なり、サンプルをエポキシ樹脂によりコーティングする必要はない。

【0028】 (2) 製造方法

本発明の製造方法は、坯土を調製するためのセラミック粉末の組成、特に骨材粒子中の微粒成分の量によりセル内周面の平均細孔径を制御するものである。微粒成分は他の骨材粒子と比較して軽量であるため、押出成形時に口金と接触する部分（即ち、セル内周面に対応する部分）に集まる傾向がある。従って、当該部分は乾燥・焼成の際に骨材粒子間の距離が狭まり、セル内周面の平均細孔径を小さく制御することが可能となる。

【0029】 具体的には、全骨材粒子の50%粒子径 (D_{50}) の0.7倍以下の粒子径である骨材粒子が10質量%以上、30質量%以下を占めるセラミック粉末から坯土を調製すればよい。10質量%未満では微粒成分の量が少な過ぎ上記の効果を発揮することができないため、セル内周面の平均細孔径を小さく制御することができない。従って、基材内部にまでスラリーが入り込み当該細孔を閉塞する事態を防止できず、フィルタの流体透過量が低下することになる。

【0030】 一方、30質量%超ではセル内周面の細孔径が小さくなり過ぎて当該部分の流動抵抗が大きくなり却ってフィルタの流体透過量を低下させるおそれがあることに加え、セル内周面と当該面に製膜される汚過膜との固着強度が低下することに起因して、乾燥・焼成工程において汚過膜が剥離し易いため、膜欠陥により、汚過

膜の汚過機能を左右する最大細孔径を大きくするという不具合がある。

【0031】 本発明にいう「セラミック粉末」には、粒径5〜250 μ mの骨材粒子の他、粒径5 μ m未満の無機結合材を含む場合があるが、本発明においては、全骨材粒子の50%粒子径 (D_{50}) の0.7倍以下の粒子径である「骨材粒子」を微粒成分として規定し、その量を制御している。

【0032】 なお、本発明に言う「50%粒子径」とは、篩分け法により測定した粒子径である。具体的には、公称目開き径の異なる複数の篩を、上段ほど目開き径が大きくなるように多段に積重したものを用意し、最上段の篩に粒子径の測定対象である粉体試料を注入し、振とう機で15分間振とうした後、各段の篩上にある粉体質量とその篩の目開き径との関係から粒度分布曲線を作成し、積算質量が50%となる粒子径を50%粒子径と規定した。

【0033】 本発明においては、セラミック粉末を50%粒子径の0.7倍以下の骨材粒子が全体の10質量%以上、30質量%以下となるように調製すればよい。調製の方法としては、50%粒子径が異なる2種以上の骨材粒子を用意し、当該粒度分布を満たすように混合する方法などが挙げられる。骨材粒子は市販のセラミック原料をそのまま用いても、粉碎・分級したものをを用いても良い。

【0034】 本発明の製造方法においては、アスペクト比1.2以上の骨材粒子が20質量%以上を占めるセラミック粉末から坯土を調製することが好ましい。アスペクト比が大きい骨材粒子は坯土を押し出す際にセル内周面と平行な方向に粒子が配向するため、基材内部の細孔径はそのままセル内周面の細孔径のみを小さくすることができからである。アスペクト比1.2以上の骨材粒子を20質量%以上とすることにより、その効果を得ることができる。一方、20質量%未満とすると、坯土押出時に粒子が配向しないため、セル内周面の細孔径を小さくすることができない。

【0035】 本発明においては、セラミック粉末を走査型電子顕微鏡で撮影した写真から任意に20個の骨材粒子を選択し、それらのアスペクト比（長辺と短辺の比）の平均値を当該粉末のアスペクト比とした。アスペクト比については、骨材粒子となるセラミック原料のアスペクト比を測定し、1.2以上のものを適宜選択して使用すればよい。

【0036】 本発明の製造方法は、坯土を調製するためのセラミック粉末の微粒成分の量、アスペクト比等を制御することを除き、従来公知の製造方法と同様の方法により製造することが可能である。

【0037】 坯土は、骨材粒子、無機結合材からなるセラミック粉末の他、分散媒、有機バインダ、必要により界面活性剤、可塑剤等を添加し、混練し成形原料とする。

(5) 001-260117 (P2001-260117A)

【0038】 骨材粒子としては、アルミナ、ムライト、セルペン、コーゼライト、炭化珪素或いはこれらの混合物等を、分散媒としては、水等を、有機バインダとしてはメチルセルローズ等を用いることができる。

【0039】 無機結合材は、骨材粒子の結合を強化するための添加材であり、粒径 $5\mu\text{m}$ 未満のアルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、ガラスフリット、長石、コーゼライトのうちの1種又は2種以上の混合物を使用することができる。なお、無機結合材は骨材粒子ではないため、本発明にいう「50%粒子径(D_{50})の0.7倍以下の粒子径である骨材粒子」には含まれず、また、アスペクト比算出の際にも無機結合材粒子のアスペクト比は考慮しない。

【0040】 無機結合材は、坯土を調製するセラミック粉末（即ち、骨材粒子及び無機結合材）の質量に対し、10質量%以上、35質量%以下の比率で含まれていることが好ましい。10質量%未満であると基材の強度が低下する一方、35質量%超となると十分な強度は得られるものの骨材粒子の空隙に無機結合材が止まるため、基材内部の細孔を閉塞し流体透過量を低下させるおそれがあるからである。

【0041】 坯土を所望の形状に押出成形し、乾燥・焼成することによりハニカム構造の基材を製造することができる。例えば、単軸、2軸、或いは多軸のスクルー押出機やアランジャー押出機等の従来公知の押出機に投入した坯土を、基材のハニカム構造と相補的な形状を有する押出用口金から押し出すことにより成形体を得ることができる。

【0042】 口金の形状により、基材の端面形状（円形、正方形、長方形、六角形等）、端面外径（円形の場合 $30\sim 200\text{mm}$ φ）、セルの形状（円形、四角形、六角形等）、セルの内接孔直径（通常は $2\sim 5\text{mm}$ φ程度）等を所望の形状とすることが可能である。基材のサイズは特に限定されないが、長手方向の全長が $150\sim 2000\text{mm}$ 程度のものが汎用される。

【0043】 (3) フィルタ

上述の基材のセル内周面に、セラミック粉末を含む製膜用スラリーを付着せしめた後、当該製膜体を乾燥・焼成する方法により滲透膜を形成することができ、ハニカム

フィルタを得ることができる。

【0044】 例えば、セラミック粉末を水等の分散媒中に分散し、必要に応じ有機バインダ、pH調整剤、界面活性剤等を添加することにより製膜用のスラリーとし、従来公知の方法、例えばディップ製膜法、本出願人が既に開示した特公昭63-66566号公報に記載の滲透製膜法等を用いてセル内周面に成膜して乾燥し、更に当該製膜体を 1300°C 程度の高温で焼成する等の方法によりフィルタを得ることができる。セラミック粉末、分散媒、有機バインダについては基材と同様のものを使用することができる。

【0045】 また、セラミック粉末には基材と同様の目的で骨材粒子の他に、無機結合材を含有させても良い。滲透膜の場合には、粒径 $1\mu\text{m}$ 未満の粘土、カオリン、チタニアゾル、シリカゾル、ガラスフリット等を用いることができ、セラミック粉末（即ち、骨材粒子及び無機結合材）の質量に対し、5質量%以上、25質量%以下の比率で含まれていることが好ましい。

【0046】 なお、滲透膜は少なくとも1層形成することが必要があるが、2層以上形成して複層としてもよい。

【0047】

【実施例】 以下、本発明のフィルタを実施例により更に詳細に説明するが、本発明は下記の実施例により限定されるものではない。

【0048】 基材の骨材粒子となるセラミック原料としては、表1に記載の組成及びアスペクト比を有するアルミナ（A1～A7）、ムライト（M1～M2）、セルペン（S1～S6）を使用した。無機結合材としては全て長石を使用した。これらの原料を表2～4に記載の比率で混合し、坯土を調製するセラミック粉末とした。なお、A7、M1については、原料を液状とした後スプレードライヤーにより造粒・乾燥し、焼成することによりアスペクト比を1.0とした。A6については、原料をペレット状に造粒・乾燥し、焼成したものを粉碎機及び混合機（ボールミル等）で粉碎・混合することによりアスペクト比を1.2とした。

【0049】

【表1】

10551435

(6) 001-260117 (P2001-260117A)

記号	材料	粒度分布			75μm以上	
		D50	D50×0.7	%	平均	1.2以上粒子
		μm	μm			%
A1	アルミナ	78	53	12	1.8	100.0
A2		67	47	10	1.9	100.0
A3		53	37	9	1.8	100.0
A4		47	33	7	2.0	100.0
A5		25	18	28	1.8	100.0
A6		72	50	11	1.2	100.0
A7		75	53	13	1.0	0.0
M1	ムライト	78	53	8	1.0	0.0
M2		65	46	21	1.5	100.0
S1	セルペン	67	68	27	1.7	100.0
S2		50	35	8	1.5	100.0
S3		68	48	8	1.7	100.0
S4		54	38	9	1.7	100.0
S5		47	33	7	1.7	100.0
S6		25	18	25	1.7	100.0

【0050】(基材) 上記セラミック粉末に、その他、有機バインダとしてメチルセルロースを加えて混練した坯土を押出成形し、外径φ30mm、直径φ2.4mmのセルを37本有するハニカム構造の押出成形体を得た。当該押出成形体を電気炉で1500℃で焼成することにより基材を得た。

【0051】 上記基材は基材の状態セル内周面の平均細孔径と、基材内部の平均細孔径について評価した。セル内周面の平均細孔径については、以下の方法により測定した。まず、基材を端面から30mmの長さだけ切り出し、図2に示すように一方の端面をエポキシ樹脂34により完全に封着し、他方の端面についてはセル33開口部以外の部分(即ち、基材32内部の細孔が露出している部分)をエポキシ樹脂35によりシールして測定用サンプル31とした。

【0052】 当該サンプル31のセル33開口側の端面をセル33内周面のみからエアが透過するようにOリング等の封止部材により気密的に封止し、不活性液体に浸漬した状態で、セル23内に加圧エアを送り込み、ASTM F316の記載に従って、フローレートを測定することにより平均細孔径Daを算出した。

【0053】 基材内部の平均細孔径については、以下の方法により測定した。まず、基材を端面から25mmの長さだけ切り出し、更にセル4〜5個残るように切削して測定用サンプルとし、当該サンプルを水銀中に浸漬した状態で水銀を圧入し、その累積容量を測定することにより平均細孔径Dbを算出した。

【0054】 上記基材はセル内周面の平均細孔径と、基材内部の平均細孔径について評価する他、滲透膜を形成してフィルタとしての性能についても評価した。滲透膜は複層構造とし、中間層と滲透層を設けた。

【0055】 中間層及び滲透層の製膜は、特開昭61-238315号公報に記載の滲透成膜法により行った。具体的には、図3に示す真空チャンバ6、貯蔵槽8、ポンプ7、フランジ2、3、配管10等からなる装置に対し、細孔内を水などの液体で置換した基材1のセル内周面側と基材1外周面側とをフランジ2、3、ボルト5で気密

的に隔離した状態で固定し、次いで貯蔵槽8内のスラリー9をポンプ7により基材1のセル内に連続的に送液してセル内周面12に接触させながら、真空チャンバ6内を真空ポンプ13により真空排気し、基材1外周面側を減圧状態とする。このような操作により、基材1外周面側とセル内周面12側との間に滲透差圧が付与されるため、基材1のセル内周面12にはスラリーが製膜され、スラリー中の水分は滲液として基材1外周面側から排出される。

【0056】(中間層) 基材と同材質で50%粒子径(D₅₀)が3.2μmの骨材粒子、無機結合材であるガラスフリット、水を27:3:70の質量比で混合し、これに有機バインダ、pH調整剤、界面活性剤を添加してスラリーを調製した。各セルの内周面にスラリーを製膜した後、乾燥し、焼成することにより基材に固着させ中間層を形成した。

【0057】(滲透層) 基材と同材質で50%粒子径(D₅₀)が0.4μmの骨材粒子、無機結合材であるガラスフリット、水を9:1:90の質量比で混合し、これに有機バインダ、pH調整剤、界面活性剤を添加してスラリーを調製した。各セルに形成された中間層の表面にスラリーを製膜した後、乾燥し、焼成することにより中間層に固着させ滲透層を形成した。

【0058】 上記のように製造されたフィルタについては、流体透過量を透水量により、滲透性能を滲透層の最大細孔径により評価した。透水量は、水中、6.7kPa以下の減圧下で2時間、基材内の気泡を脱気した後、差圧4.8〜9.8kPa、温度25℃の条件でイオン交換水をフィルタのセルに注入し、セル内からフィルタ外周面側へ、透過させることにより滲過し、滲透面積当たりの時間当たりの透水量を測定することにより評価した。

【0059】 滲透層の最大細孔径については以下の方法で測定した。ASTM F316に記載のエアフロー法に準拠し、水温20℃の水で湿潤したフィルタに対し、圧力を徐々に上昇させながら加圧エアをセル内周面から送り込み、基材外周面から最初に気泡が確認された圧力Pから算出された細孔径Dを滲透層の最大細孔径とした。

10551435

(7) 001-260117 (P2001-260117A)

【0060】(実施例1) 実施例1では、骨材粒子としてアルミナを用い、アスペクト比1.2以上の粒子を75%に固定し、微粒成分の量による効果を評価した。その結果を表2に示す。表2から明らかなように微粒成分を10～30質量%とした実施例1-1～1-19の基材についてはいずれも基材のセル内周面と基材内部の平均細孔径比(以下、「a/b」という。)が35～55%に制御された。これらの基材は透水量が大きく、膜欠陥の指標となる最大

細孔径の値も小さかった。

【0061】 微粒成分が10質量%未満の比較例1-1～1-11はa/bが55%超、30%超の比較例1-12～1-14はa/bが35%未満となり、いずれも透水量が低く、膜欠陥の指標となる最大細孔径の値が大きかった。

【0062】

【表2】

	セラミック系										基材		透過率		フィルタ	
	骨材1		骨材2		骨材割合	D50	D50×0.7	アスペクト比 1.2以上の粒子 割合中比%	平均細孔径		骨材粒子D50	中層	透過率	透水量	最大ろ孔径	
	種類	%	種類	%					μm	μm						μm
比較例1-1	A1	0	A3	75	25	23	18	5	75	2.5	4.1	62	3.2	0.7	0.54	0.3
比較例1-2	A3	0	A4	75	25	47	33	5	75	3.1	4.2	62	3.2	0.7	0.54	0.7
比較例1-3	A3	60	A4	15	25	31	18	5	75	3.2	4.2	62	3.2	0.7	0.55	4.7
比較例1-4	A3	75	A4	0	25	33	37	5	75	3.5	4.5	62	3.2	0.7	0.54	6.0
比較例1-5	A1	15	A4	60	25	49	34	5	75	3.3	4.7	61	3.2	0.7	0.50	5.0
比較例1-6	A3	15	A4	60	25	48	34	5	75	3.0	4.2	60	3.2	0.7	0.57	5.3
比較例1-7	A1	0	A4	75	25	47	33	7	75	4.9	5.1	60	3.2	0.7	0.57	5.1
比較例1-8	A1	0	A3	75	25	53	37	8	75	5.5	5.5	58	3.2	0.7	0.55	4.2
比較例1-9	A2	0	A3	75	25	33	37	8	75	5.5	5.5	58	3.2	0.7	0.51	3.5
比較例1-10	A2	15	A3	50	25	33	39	8	75	5.5	5.5	58	3.2	0.7	0.75	4.5
比較例1-11	A1	15	A3	60	25	54	39	9	75	5.5	10.1	57	3.2	0.7	0.91	4.1
実施例1-1	A1	0	A2	75	25	68	49	10	75	4.8	12	40	3.2	0.7	1.19	<1.5
実施例1-2	A2	35	A3	45	25	59	41	10	75	5.7	10.5	56	3.2	0.7	0.88	2.3
実施例1-3	A3	55	A4	45	25	48	34	10	75	3.1	9.1	55	3.2	0.7	0.81	2.2
実施例1-4	A3	55	A4	20	25	50	35	10	75	4.9	9	54	3.2	0.7	0.82	<1.5
実施例1-5	A2	75	A3	0	25	68	41	11	75	6.1	11.5	53	3.2	0.7	1.00	<1.5
実施例1-6	A1	15	A2	60	25	69	42	12	75	5.4	12.1	45	3.2	0.7	1.15	<1.5
実施例1-7	A1	35	A2	45	25	60	41	12	75	5.4	10.2	43	3.2	0.7	1.00	1.9
実施例1-8	A2	55	A3	20	25	62	43	13	75	5.9	10.9	44	3.2	0.7	0.94	1.9
実施例1-9	A2	60	A3	15	25	63	44	14	75	5.5	11.3	40	3.2	0.7	1.12	<1.5
実施例1-10	A1	75	A5	0	25	71	65	15	75	5.9	13.8	31	3.2	0.7	1.03	<1.5
実施例1-11	A1	35	A2	45	25	72	60	15	75	6.3	12.8	31	3.2	0.7	1.14	<1.5
実施例1-12	A1	55	A2	20	25	74	53	16	75	6.1	12.9	47	3.2	0.7	1.22	<1.5
実施例1-13	A1	60	A2	15	25	76	53	16	75	6.8	13.5	49	3.2	0.7	1.11	<1.5
実施例1-14	A1	55	A3	20	25	66	46	17	75	5.9	11.7	47	3.2	0.7	1.31	<1.5
実施例1-15	A1	35	A4	45	25	65	39	17	75	4.4	9.4	47	3.2	0.7	1.18	<1.5
実施例1-16	A1	60	A3	15	25	71	51	19	75	5.2	11.5	45	3.2	0.7	1.10	<1.5
実施例1-17	A1	55	A4	20	25	62	43	19	75	6.2	11.3	46	3.2	0.7	1.21	<1.5
実施例1-18	A1	15	A5	0	25	65	18	22	75	1.8	4.3	43	3.2	0.7	1.18	<1.5
実施例1-19	A1	60	A4	15	25	71	50	22	75	5.4	12.5	43	3.2	0.7	1.25	<1.5
比較例1-12	A1	60	A5	15	25	71	50	22	75	3.9	12.1	31	3.2	0.7	0.81	4.9
比較例1-13	A1	35	A5	45	25	60	31	25	75	1.4	5.1	29	3.2	0.7	0.95	5.7
比較例1-14	A1	55	A5	20	25	60	35	40	75	2.0	5.8	29	3.2	0.7	0.50	5.4

【0063】(実施例2) 実施例2では、骨材粒子としてアルミナを用い、微粒成分の比率を10～30質量%の範囲に固定し、アスペクト比による効果を評価した。その結果を表3に示す。表3から明らかなようにアスペクト比1.2以上の骨材粒子が20質量%未満の実施例2-1～2-4の基材と比較して、アスペクト比1.2以上の骨材粒子を20質量%以上とした実施例2-5～2-11の基材は膜欠陥の指標となる最大細孔径の値が小さかった。

【0064】

【表3】

10551435

(8) 001-260117 (P2001-260117A)

実施例	セラミック膜				アスベクト比 1.2以上		透過率 DSO=0.7		平均孔径 μm		透過率 μm		透過率 μm		透過率 μm	
	材料1 重量%	材料2 重量%	組成 重量%	組成 重量%	組成 重量%	組成 重量%	組成 重量%	組成 重量%	組成 重量%	組成 重量%	組成 重量%	組成 重量%	組成 重量%	組成 重量%	組成 重量%	組成 重量%
実施例3-1	70	30	A2	0	0	0	41	59	70	10.2	3.0	0.7	1.10	2.0	0.7	1.10
実施例3-2	70	30	A2	0	0	0	41	59	70	10.2	3.0	0.7	1.10	2.0	0.7	1.10
実施例3-3	70	30	A2	0	0	0	41	59	70	10.2	3.0	0.7	1.10	2.0	0.7	1.10
実施例3-4	70	30	A2	0	0	0	41	59	70	10.2	3.0	0.7	1.10	2.0	0.7	1.10
実施例3-5	70	30	A2	0	0	0	41	59	70	10.2	3.0	0.7	1.10	2.0	0.7	1.10
実施例3-6	70	30	A2	0	0	0	41	59	70	10.2	3.0	0.7	1.10	2.0	0.7	1.10
実施例3-7	70	30	A2	0	0	0	41	59	70	10.2	3.0	0.7	1.10	2.0	0.7	1.10
実施例3-8	70	30	A2	0	0	0	41	59	70	10.2	3.0	0.7	1.10	2.0	0.7	1.10
実施例3-9	70	30	A2	0	0	0	41	59	70	10.2	3.0	0.7	1.10	2.0	0.7	1.10
実施例3-10	70	30	A2	0	0	0	41	59	70	10.2	3.0	0.7	1.10	2.0	0.7	1.10
実施例3-11	70	30	A2	0	0	0	41	59	70	10.2	3.0	0.7	1.10	2.0	0.7	1.10

【0065】（実施例3）実施例3では、骨材粒子としてムライト或いはセルペンを用い、微粒成分の量による効果を評価した。その結果を表4に示す。表4から明らかのように微粒成分を10〜30質量%とした実施例3-1〜3-17の基材についてはいずれも基材のセル内周面と基材内部の平均細孔径比（以下、「a/b」と記す。）が35〜55%に制御された。これらの基材は透水量が大きく、膜欠陥の指標となる最大細孔径の値も小さかった。

【0066】 微粒成分が10質量%未満の比較例3-11はa/bが55%超、30%超の比較例3-2〜3-4はa/bが35%未満となり、いずれも透水量が低く、膜欠陥の指標となる最大細孔径の値が大きかった。

【0067】

【表4】

実施例	セラミック膜				アスベクト比 1.2以上		透過率 DSO=0.7		平均孔径 μm		透過率 μm		透過率 μm		透過率 μm	
	材料1 重量%	材料2 重量%	組成 重量%	組成 重量%	組成 重量%	組成 重量%	組成 重量%	組成 重量%	組成 重量%	組成 重量%	組成 重量%	組成 重量%	組成 重量%	組成 重量%	組成 重量%	組成 重量%
比較例3-1	0	100	M2	0	0	0	51	49	70	10.2	3.0	0.7	1.10	2.0	0.7	1.10
比較例3-2	0	100	M2	0	0	0	51	49	70	10.2	3.0	0.7	1.10	2.0	0.7	1.10
比較例3-3	0	100	M2	0	0	0	51	49	70	10.2	3.0	0.7	1.10	2.0	0.7	1.10
比較例3-4	0	100	M2	0	0	0	51	49	70	10.2	3.0	0.7	1.10	2.0	0.7	1.10
比較例3-5	0	100	M2	0	0	0	51	49	70	10.2	3.0	0.7	1.10	2.0	0.7	1.10
比較例3-6	0	100	M2	0	0	0	51	49	70	10.2	3.0	0.7	1.10	2.0	0.7	1.10
比較例3-7	0	100	M2	0	0	0	51	49	70	10.2	3.0	0.7	1.10	2.0	0.7	1.10
比較例3-8	0	100	M2	0	0	0	51	49	70	10.2	3.0	0.7	1.10	2.0	0.7	1.10
比較例3-9	0	100	M2	0	0	0	51	49	70	10.2	3.0	0.7	1.10	2.0	0.7	1.10
比較例3-10	0	100	M2	0	0	0	51	49	70	10.2	3.0	0.7	1.10	2.0	0.7	1.10
比較例3-11	0	100	M2	0	0	0	51	49	70	10.2	3.0	0.7	1.10	2.0	0.7	1.10
比較例3-12	0	100	M2	0	0	0	51	49	70	10.2	3.0	0.7	1.10	2.0	0.7	1.10
比較例3-13	0	100	M2	0	0	0	51	49	70	10.2	3.0	0.7	1.10	2.0	0.7	1.10
比較例3-14	0	100	M2	0	0	0	51	49	70	10.2	3.0	0.7	1.10	2.0	0.7	1.10
比較例3-15	0	100	M2	0	0	0	51	49	70	10.2	3.0	0.7	1.10	2.0	0.7	1.10
比較例3-16	0	100	M2	0	0	0	51	49	70	10.2	3.0	0.7	1.10	2.0	0.7	1.10
比較例3-17	0	100	M2	0	0	0	51	49	70	10.2	3.0	0.7	1.10	2.0	0.7	1.10
比較例3-18	0	100	M2	0	0	0	51	49	70	10.2	3.0	0.7	1.10	2.0	0.7	1.10
比較例3-19	0	100	M2	0	0	0	51	49	70	10.2	3.0	0.7	1.10	2.0	0.7	1.10
比較例3-20	0	100	M2	0	0	0	51	49	70	10.2	3.0	0.7	1.10	2.0	0.7	1.10

【0068】

【発明の効果】 本発明のハニカムフィルタ用基材は、流体の透過量が大きく、かつ、より細孔径が小さい濾過膜を製膜することができる。従って、濾過性能が高く、かつ、流体透過量が大きいハニカムフィルタを提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ハニカムフィルタの一般的な構造を示す概略斜視図である。

【図2】 セル内周面の細孔径を測定するためのサンプルを示す概略図であって、(a)は斜視図、(b)はA-A'断面図である。

【図3】 濾過成膜法に使用する製膜装置の例を示す概略図である。

【符号の説明】

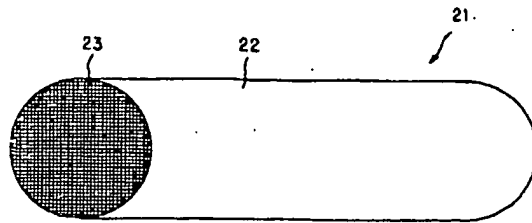
1…基材、2、3…フランジ、4…O-リング、5…ボ

(9) 001-260117 (P2001-260117A)

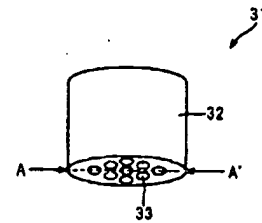
ルト、6…真空チャンバ、7…スラリーポンプ、8…貯蔵槽、9…成膜用スラリー、10…配管、11、14…バルブ、12…セル内周面、13…真空ポンプ、15、16…圧力計、17…貫通孔、A…供給口、B…排出

口、21…フィルタ、22…基材、23…セル、31…測定用サンプル、32…基材、33…セル、34、35…エポキシ樹脂。

【図1】

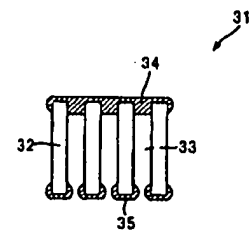
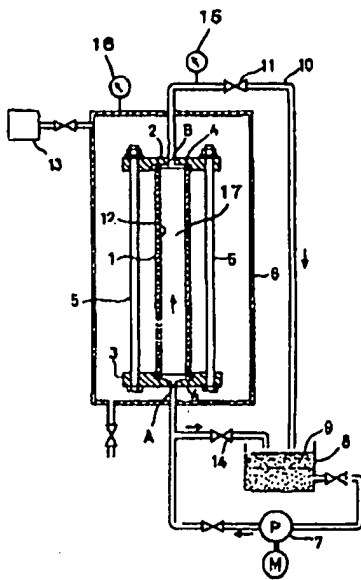


【図2】



(a)

【図3】



(b)